

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/070519 A1

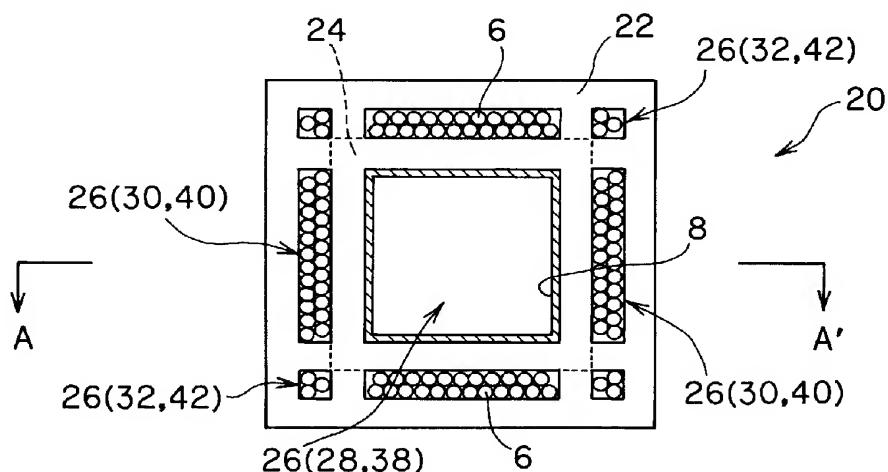
- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01D 53/22, 63/06, 69/12, C01B 3/38
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000456
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 17 日 (17.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-017542 2004 年 1 月 26 日 (26.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 章 (TAKAHASHI, Akira) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

- 森 伸彦 (MORI, Nobuhiko) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋 3 丁目 2 0 番 1 8 号 第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: SELECTIVELY PERMEABLE MEMBRANE TYPE REACTOR

(54) 発明の名称: 選択透過膜型反応器



(57) Abstract: A selectively permeable membrane type reactor (20), which comprises a catalyst (6) for promoting a chemical reaction, a selectively permeable membrane (8) having selective permeability for a specific component, and a carrier (22) for arranging the catalyst (6) and the selectively permeable membrane (8), wherein the carrier (22) is a cylindrical article having two or more paths (cell 26) for a gas flow being partitioned and formed by partition walls (24) comprising a porous material, and wherein the catalyst (6) is arranged in a part of two or more cells (26) of the carrier (22) and the selectively permeable membrane (8) is arranged in the residual part of the cells, separately, in such a manner that cells containing the catalyst (6) (reaction cells 40 and 42) and cells containing the selectively permeable membrane (8) (recovering cells 38) are adjacent to each other.

[続葉有]

WO 2005/070519 A1



SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 化学反応を促進させるための触媒6と、特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜8と、触媒6及び選択透過膜8を配設するための担体22を備え、その担体22は、多孔体からなる隔壁24によって区画・形成された、2以上のガス流路(セル26)を有する筒状体であり、担体22の2以上のセル26のうち、一部のセルには触媒6が、残部のセルには選択透過膜8が各々個別的に配設され、触媒6が配設されたセル(反応セル40, 42)と、選択透過膜8が配設されたセル(回収セル38)とが相互に隣接するように配置された選択透過膜型反応器20。

## 明 細 書

### 選択透過膜型反応器

#### 技術分野

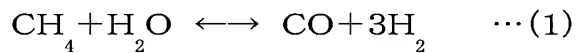
- [0001] 本発明は、化学反応を促進させるための触媒と、特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜とを備え、反応生成物の分離・回収や反応の選択性向上等、様々な用途に用いることができる選択透過膜型反応器に関する。

#### 背景技術

- [0002] 選択透過膜型反応器(しばしば「メンブレンリアクター (Membrane Reactor)」と称される。例えば、特許文献1参照)は、化学反応を促進させるための触媒と、特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜とを備え、触媒作用と選択的透過能とを併有する新しい概念の反応器である。例えば、エクストラクター (Extractor) と呼ばれるタイプの選択透過膜型反応器は、触媒を用いた化学反応と、選択透過膜を用いた反応生成物の分離・回収とを同時に行う反応器であり、炭化水素の改質による水素の生成、及び分離・回収等に用いられている。このような反応器は、特に近年、燃料電池等の分野において、クリーンなエネルギー源として水素が注目されていることも相俟って、利用の拡大が期待されている。
- [0003] 従来、選択透過膜型反応器としては、図1に示すような、筒状の反応管2と、その内部に配置された、多孔体からなる有底筒状の分離管4とを有する二重管構造を呈し、反応管2と分離管4との間隙部に化学反応を促進させるための触媒6が、分離管4の外表面に特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜8が配設された構造の選択透過膜型反応器10が広く用いられている。
- [0004] 選択透過膜型反応器10は、その用途(反応の種類)により触媒及び選択透過膜の構成が異なるが、例えば、炭化水素の改質による水素の生成、及び分離・回収に用いるエクストラクター型反応器の場合であれば、触媒6として炭化水素の改質反応を促進するニッケル (Ni) 系又はルテニウム (Ru) 系の改質触媒が、選択透過膜8として水素に対する選択的透過能を有するパラジウム-銀 (Pd-Ag) 合金、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 系又はジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) 系セラミック多孔体からなる水素透過膜が配設されたもの等

が用いられる。

- [0005] 選択透過膜型反応器10によれば、300～1000℃程度的高温条件下で、反応管2のガス導入口2aから炭化水素(ここではメタンの例で説明する)、及び水蒸気等の原料ガス $G_1$ を導入すると、これらの原料ガス $G_1$ が触媒6に接触し、下記式(1)に示す改質反応、及び下記式(2)に示すシフト反応が促進される。この触媒作用によって、炭化水素(メタン)が水素、一酸化炭素、又は二酸化炭素等の反応生成物に分解され、これらの反応生成物を含む混合ガス(生成ガス)が得られる。



- [0006] この生成ガスのうち水素は選択透過膜8を透過し、多孔体からなる分離管4内部に浸入するため、分離管4の端部開口4aから透過ガス $G_2$ として分離・回収される。一方、その他の成分(反応生成物である一酸化炭素や二酸化炭素の他、未反応の原料ガス等)については選択透過膜8を透過することができないため、反応管2の内部をそのまま通過してガス回収口2bから非透過ガス $G_3$ として回収される。このような機構により、透過ガス $G_2$ と非透過ガス $G_3$ とを分離して別個に回収することができ、改質反応の反応生成物のうち目的成分(ここでは水素)のみを選択的に分離・回収することが可能となる。

- [0007] このような選択透過膜型反応器は、触媒による反応促進と選択透過膜による特定成分の選択的透過を一つの反応器内において一連の操作で行うことができるために装置構成がコンパクトであり、設置スペースが小さくて済むというメリットを有している。また、反応生成物の一部が選択透過膜を透過して反応系から除去されるため、化学反応の平衡が生成側に移動し、より低温での反応が可能となるという特徴がある。この特徴により、反応時に外部から供給すべきエネルギーの消費量が少なくて済むのは勿論のこと、反応器の劣化・腐食も抑制される。従って、反応器の構成材料として高価な耐熱・耐食材料を用いる必要がなく、装置コストの低減が可能となるという効果を期待できる。

- [0008] 特許文献1:特開平6-40703号公報

発明の開示

- [0009]   ところが、図1に示すような構造の選択透過膜型反応器10は、触媒による反応促進、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過を行うことは可能であるものの、その効率の面で課題があり、なお改善の余地を残すものであった。例えば、エクストラクター型反応器の場合には、目的成分の生成、及び分離・回収を行うことは可能であるものの、その生成、及び分離・回収の効率は必ずしも高いものではなかった。従って、反応促進及び選択的透過の効率を向上させるためには、選択透過膜の膜面積を大きくとる必要が生じたり、或いは、高温での反応を余儀なくされてしまう。即ち、装置構成がコンパクトであり、より低温での反応が可能となるという選択透過膜型反応器の有する特徴が減殺され、その効果を十分に発揮できない場合があった。
- [0010]   このように、現在のところ、触媒による反応促進、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過を、十分に満足し得る高い効率で実現することが可能な選択透過膜型反応器は未だ開示されておらず、そのような反応器を創出することが産業界から切望されている。本発明は、上述のような従来技術の課題を解決すべくなされたものであり、触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過を十分に満足し得る高い効率で実現することが可能であるという、従来の反応器と比較して有利な効果を奏する選択透過膜型反応器を提供するものである。
- [0011]   本発明者等は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、従来の反応器において採用されていた、触媒と選択透過膜とを同一空間に配設するという構造が、触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過の効率を低下せしめる原因であることを見出した。そして、多孔体からなる隔壁によって区画・形成された、2以上のガス流路(セル)を有する担体を用い、その一部のセルには触媒を、残部のセルには選択透過膜を各々個別的に配設し、触媒が配設されたセル(反応セル)と、選択透過膜が配設されたセル(回収セル)とを相互に隣接するように配置するという新規な構造によって、上記課題を解決し得ることに想到して、本発明を完成させた。即ち、本発明によれば、以下の選択透過膜型反応器が提供される。
- [0012]   [1] 化学反応を促進させるための触媒と、特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜とを備えた選択透過膜型反応器であって、前記触媒及び前記選択透過膜を配設するための担体を更に備え、その担体は、多孔体からなる隔壁によって

区画・形成された、2以上のガス流路(セル)を有する筒状体であり、前記担体の前記2以上のセルのうち、一部のセルには前記触媒が、残部のセルには前記選択透過膜が各々個別的に配設され、前記触媒が配設されたセル(反応セル)と、前記選択透過膜が配設されたセル(回収セル)とが相互に隣接するように配置された選択透過膜型反応器。

- [0013] [2]前記担体は、厚さ10  $\mu$  m〜3cmの前記隔壁によって区画・形成された、前記2以上のセルを有するものである上記[1]に記載の選択透過膜型反応器。
- [0014] [3]前記触媒がビーズ状ないしはペレット状の触媒であるとともに、そのビーズ状ないしはペレット状の触媒が、前記担体の前記セルの内部にパッキングベッド(Packed Bed)状に充填されることによって、前記触媒が前記担体に配設されたものである上記[1]又は[2]に記載の選択透過膜型反応器。
- [0015] [4]前記触媒が薄膜状の触媒であるとともに、その薄膜状の触媒が、前記担体の前記セルを区画・形成する前記隔壁の表面を被覆するように成膜されることによって、前記触媒が前記担体に配設されたものである上記[1]又は[2]に記載の選択透過膜型反応器。
- [0016] [5]前記担体は、その中心軸を含むように配置された一つの中心セルと、前記中心セルの外周側に、前記中心セルと相互に隣接するように配置された2以上の外周セルとを有し、前記中心セルと前記外周セルのいずれか一方に前記触媒が配設され、他方に前記選択透過膜が配設されたものである上記[1]〜[4]のいずれかに記載の選択透過膜型反応器。
- [0017] [6]前記担体は、その端面が正方形、長方形、又は正六角形の筒状体である上記[1]〜[5]のいずれかに記載の選択透過膜型反応器。
- [0018] [7]上記[6]に記載の選択透過膜型反応器を複数基有し、その複数基の前記選択透過膜型反応器が集積され、一体化された反応器複合体を構成している選択透過膜型反応器。
- [0019] 本発明の選択透過膜型反応器は、触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過を十分に満足し得る高い効率で実現することが可能であるという、従来の反応器と比較して有利な効果を奏するものである。

## 図面の簡単な説明

- [0020] [図1]従来の選択透過膜型反応器の一の実施形態を示す概略断面図である。
- [図2(a)]本発明の選択透過膜型反応器の一の実施形態を示す概略上面図である。
- [図2(b)]図2(a)のA-A'断面図である。
- [図3(a)]本発明の選択透過膜型反応器の別の実施形態を示す概略上面図である。
- [図3(b)]図3(a)のA-A'断面図である。
- [図4]本発明の選択透過膜型反応器において、担体を多数集積し一体化したスタック構造とした場合の例を示す概略説明図である。
- [図5(a)]本発明の選択透過膜型反応器の更に別の実施形態を示す概略上面図である。
- [図5(b)]図5(a)のA-A'断面図である。
- [図6]実施例において用いた評価装置の構成を示すブロック図である。

## 符号の説明

- [0021] 2…反応管、2a…ガス導入口、2b…ガス回収口、4…分離管、4a…端部開口、6…触媒、8…選択透過膜、10, 20, 50, 70, 86…選択透過膜型反応器、22, 52…担体、24…隔壁、26…セル、28…中心セル、30, 32…外周セル、34…塞栓、38…回収セル、40, 42…反応セル、40a…ガス導入口、40b, 42b…ガス回収口、60…反応器複合体、76…触媒、80…評価装置、82a, 82b, 82c, 82d…原料ガス供給源、82e…水素供給源、84…気化器、88…ヒーター、90…液体トラップ、92a, 92b…流量計、94a, 94b…ガスクロマトグラフ、96…透過ガス回収ライン、98…非透過ガス回収ライン、100…スweepガス供給ライン、 $G_1$ …原料ガス、 $G_2$ …透過ガス、 $G_3$ …非透過ガス、 $G_4$ …スweepガス。

## 発明を実施するための最良の形態

- [0022] 本発明者等は、本発明の選択透過膜型反応器を開発するに際し、まず、従来の選択透過膜型反応器において触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過の効率が低下してしまう原因について検討した。その結果、従来の選択透過膜型反応器においては、例えば、図1に示す選択透過膜型反応器10のように、触媒6と選択透過膜8を反応管2と分離管4との間隙部という同一空間に配設する構造

を採っており、この構造に起因して触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過の効率が低下するという事実が判明した。

[0023] より具体的に説明すると、選択透過膜型反応器にあつては、触媒の装填時や実使用の環境下において、触媒の摩耗等により触媒粉末が発生する場合があるが、図1に示す選択透過膜型反応器10のように、触媒6と選択透過膜8とを同一空間に配設する構造とすると、触媒粉末が選択透過膜8に付着して膜表面を閉塞したり、或いは触媒粉末が選択透過膜の構成成分と反応してしまう現象を回避することが困難であった。このような現象が、選択透過膜8の劣化や選択透過膜型反応器としての機能低下を招来し、触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過の効率を低下せしめる原因となっていたのである。

[0024] そこで、本発明においては、図2(a)及び図2(b)に示す選択透過膜型反応器20のように、多孔体からなる隔壁24によって区画・形成された、2以上のガス流路(セル26)を有する担体22を用い、その一部のセル26には触媒6を、残部のセル26には選択透過膜8を各々個別的に配設し、触媒6が配設されたセル(反応セル40, 42)と、選択透過膜8が配設されたセル(回収セル38)とを相互に隣接するように配置する構造とした。このような構造により、触媒6の摩耗等により触媒粉末が発生した場合でも、触媒粉末が選択透過膜8に付着して膜表面を閉塞したり、或いは触媒粉末が選択透過膜の構成成分と反応してしまう現象を回避し得る。従って、選択透過膜8の劣化や選択透過膜型反応器としての機能低下を有効に防止することができ、触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過を十分に満足し得る高い効率で実現することが可能となる。

[0025] 本発明の選択透過膜型反応器を説明するに先立って、一般的な選択透過膜型反応器について概説する。一般に、選択透過膜型反応器とは、化学反応を促進させるための触媒と、特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜とを備え、触媒作用と選択的透過能とを併有する反応器である。このような反応器は、その機能ないし用途から、以下の3タイプに分類することができる。

[0026] (i) エクストラクター型反応器: 触媒を用いた化学反応と、選択透過膜を用いた反応生成物の分離・回収とを同時に行う反応器である。例えば、選択透過膜として水素透



過膜を備えたエクストラクター型反応器は、炭化水素の改質による水素の生成、及び分離・回収等に用いられている。

[0027] (ii) ディストリビューター (Distributor) 型反応器: 触媒を用いた化学反応と、選択透過膜を用いた特定成分の濃度調整による副反応の抑制とを同時に行う反応器である。例えば、選択透過膜として酸素透過膜を備えたディストリビューター型反応器は、炭化水素の酸化反応等に用いられている。酸化反応においては、ガスの組成比が爆発範囲外となるように制御する、部分酸化の選択性を向上させるべく、酸素分圧を低下させる等の観点から、酸素濃度が低い条件での反応が望ましいとされている。従って、酸素透過膜により、反応場から酸素を除去しつつ、酸化反応を行う方法が採られる場合がある。

[0028] (iii) コンタクター (Contactor) 型反応器: 選択透過膜自体を触媒として用い、化学反応を行う反応器である。コンタクター型反応器は、例えば、反応に有効な活性種を反応場に供給したり、或いは、化学反応を逐次反応系とし反応物の反応場への拡散を制御することによって、反応の選択性を向上させるために用いられている。

[0029] 上記3タイプの選択透過膜型反応器は、触媒及び選択透過膜の種類、或いは、その使用方法(反応ガスや精製ガスの流通法等)は異なるものの、本質的な構成は同様である。従って、本発明の選択透過膜型反応器の構成は、いずれのタイプの選択透過膜型反応器にも適用することができる。

[0030] 以下、本発明の選択透過膜型反応器を実施するための最良の形態について、エクストラクター型反応器の例により、図面を参照しながら具体的に説明する。但し、本発明の選択透過膜型反応器は以下の実施形態(エクストラクター型反応器)に限定されるものではなく、ディストリビューター型反応器やコンタクター型反応器についても同様の形態が適用できることはいうまでもない。

[0031] 本発明の選択透過膜型反応器は、図2(a)及び図2(b)に示す選択透過膜型反応器20のように、その必須構成要素として、触媒6及び選択透過膜8に加えて、これらを配設するための担体22を備えるものであり、特に、その担体22の構造に特徴を有するものである。以下、各構成要素ごとに説明する。

[0032] (1) 担体

本発明にいう「担体」とは、図2(a)及び図2(b)に示す選択透過膜型反応器20を構成する担体22のように、触媒6及び選択透過膜8を配設するための支持体となる部材であり、多孔体からなる隔壁24によって区画・形成された、2以上のガス流路(セル26)を有する筒状体である。このような構造の担体22を用いることによって、触媒6と選択透過膜8とを各々個別のセル26に配設することが可能となる。従って、従来の選択透過膜型反応器のような、触媒と選択透過膜とが同一空間に配設された構造に起因する不具合、具体的には、触媒粉末が選択透過膜に付着して膜表面を閉塞したり、或いは触媒粉末が選択透過膜の構成成分と反応してしまう現象を有効に防止することができる。なお、本発明においては、触媒が配設されたセルを「反応セル」、選択透過膜が配設されたセルを「回収セル」と称することにする。

[0033] 担体22の2以上のセル26を区画・形成している隔壁24は多孔体からなるものである。隔壁24をガス透過性を有する多孔体によって構成することにより、触媒6により促進された化学反応の反応生成物が触媒6が配設された反応セル40, 42から、選択透過膜8が配設された回収セル38まで到達することが可能となる。従って、触媒6と選択透過膜8とが別個のセル26に配設されていても、触媒6を用いた化学反応と、選択透過膜8を用いた反応生成物の分離・回収とを同時に行うことができる。

[0034] 隔壁24の厚さについては特に制限はないが、触媒6と選択透過膜8とを至近に配置するという観点から、可能な限り薄く構成されたものが好ましい。一般に、選択透過膜型反応器においては、生成ガスが選択透過膜に到達するまでの移動距離が長く、物理的な障害が多いと、選択透過膜において有効な分離を行うことが困難となる。即ち、目的成分の生成、及び分離・回収の効率を低下せしめる原因となることによる。

[0035] 具体的には、隔壁24の厚さが0.01〜30mmの範囲にあるものが好ましく、0.05〜15mmの範囲にあるものが更に好ましく、0.1〜5mmの範囲にあるものが特に好ましい。隔壁24の厚さが上記範囲未満の場合には、機械的強度が低いために隔壁が破損するおそれがある。一方、上記範囲を超える場合には、ガスが隔壁を透過する際の圧損が大きく、ガスが透過し難くなる。従って、選択膜透過型反応器としての機能が低下してしまう場合がある。

[0036] 隔壁24については、機械的強度を維持しつつ、ガスが選択透過膜8に到達するま

での物理的な障害を減少させるという観点から、隔壁24を構成する多孔体の気孔率及び平均細孔径を適切に制御することが望ましい。気孔率については、20〜60%の範囲にあるものが好ましく、30〜50%の範囲にあるものが更に好ましい。

[0037] 隔壁24のうち、選択透過膜8を配設する隔壁を平均細孔径の異なる多孔体の複層体として構成することも好ましい形態の一つである。このような形態は、機械的強度を維持しつつ、ガスが透過する際の圧損を低下させることが可能である点において好ましい。例えば、平均細孔径が比較的大きい基材に、徐々に平均細孔径が小さくなるように、膜状の多孔体を2〜5層程度形成することが行われる。この場合、最上層(選択透過膜と接する層)を表面層、表面層と基材との間の層を中間層と称する。

[0038] 表面層の平均細孔径は、膜欠陥の発生を防止するべく、0.001〜10  $\mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましく、0.01〜1  $\mu\text{m}$ の範囲とすることが更に好ましい。中間層、及び基材の平均細孔径は、機械的強度を維持する観点から、1〜100  $\mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。

[0039] 気孔率又は平均細孔径が上記範囲未満である場合には、生成ガスが選択透過膜8に到達するまでの物理的な障害が増大し、選択透過膜8において有効な分離を行うことが困難となるおそれがある。一方、気孔率又は平均細孔径が上記範囲を超えると、隔壁24として必要な機械的強度が得られない場合がある。

[0040] 後述するように、隔壁24を構成する多孔体としては、焼結金属やセラミック焼結体が好適に用いられるため、気孔率や平均細孔径は以下のように制御すればよい。

[0041] 気孔率については、焼結金属やセラミック焼結体を作製する際の原料の調合組成や焼成温度により制御することができる。例えば、原料中のセラミック等の比率を減らし、ガラス成分を増やすことで、或いは焼成温度を高くすることで多孔体の気孔率を小さくすることができる。一方、グラファイト、澱粉等の造孔材を原料に添加することによって、或いは焼成温度を低くすることによって、多孔体の気孔率を大きくすることができる。

[0042] 平均細孔径については、その原料である骨材粒子の平均粒子径等により制御することができる。例えば、原料として平均粒子径の小さい骨材粒子を用いることで多孔体の平均細孔径を小さくすることができる。一方、原料として平均粒子径の大きい骨

材粒子を用いることによって、多孔体の平均細孔径を大きくすることもできる。

- [0043] なお、本明細書において「気孔率」というときは、当然に触媒6や選択透過膜8を配設する前の状態における多孔体の気孔率であり、アルキメデス法により測定した値を意味するものとする。また、本明細書において「平均細孔径」というときは、下記式(1)を原理式とする水銀圧入法により測定された細孔径であって、多孔体に圧入された水銀の累積容量が、多孔体の全細孔容積の50%となった際の圧力Pから算出された細孔径d(しばしば「50%細孔径( $d_{50}$ )」と称される)を意味するものとする。

$$d = -\gamma \times \cos \theta / P \cdots (1)$$

(但し、d:細孔径、 $\gamma$ :液体-空気界面の表面張力、 $\theta$ :接触角、P:圧力)

- [0044] 隔壁24の材質については特に制限はない。但し、押出成形法を利用して隔壁24を含む担体22全体を一体的に成形することが可能であり、担体22を比較的簡便に製造できる点において、焼結金属やセラミック焼結体が好適に用いられる。特に、耐熱性や耐触性に優れる点において、ステンレス鋼(SUS:Steel Use Stainless)や耐熱合金(インコネル(INCONEL:登録商標)、又はインコロイ(INCOLOY:登録商標)等)からなる焼結金属、或いはアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、チタニア( $\text{TiO}_2$ )、コーゼライト( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )、炭化珪素( $\text{SiC}$ )、金属珪素結合炭化珪素( $\text{Si-SiC}$ )、ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )、ムライト( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、又は窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )等からなるセラミック焼結体が好適に用いられる。

- [0045] 担体22の構造としては、触媒6と選択透過膜8とを各々個別のセル26に配設するため、2以上のセル26を有する筒状体であることが必要である。一方、この条件を満たす限りにおいて、他の部分については特に限定されるものではない。全体的な形状としては、例えば、図3(a)及び図3(b)に示す選択透過膜型反応器50を構成する担体52のように、その端面が円形の筒状体(円筒体)であってもよい。

- [0046] 但し、図2(a)及び図2(b)に示す選択透過膜型反応器20を構成する担体22のように、その端面が正方形の筒状体(直方体)であるもの、或いは、長方形、又は正六角形の筒状体(直方体、正六角柱)であるものは、複数の反応器をモジュール化して使用する場合に好ましい形態である。このような形態は、図4に示すように、担体22、ひいては選択透過膜型反応器20を集積・一体化することが容易であり、複数の選択透

過膜型反応器20をコンパクトに配置することが可能であるという利点を有する。即ち、本発明の選択透過膜型反応器としては、担体22が、その端面が正方形、長方形、又は正六角形の筒状体である場合には、選択透過膜型反応器20を複数基有し、その複数基の選択透過膜型反応器20が集積され、一体化された反応器複合体60を構成しているものも好ましい。

[0047] また、本発明においては、触媒と選択透過膜とを至近に配置するという観点から、触媒が配設されたセル(反応セル)と、選択透過膜が配設されたセル(回収セル)とを相互に隣接するように配置する必要がある。

[0048] 上記のような配置を可能とする担体の構造は種々考えられるが、例えば、図2(a)及び図2(b)に示すように、その中心軸を含むように配置された一つの中心セル28と、中心セル28の外周側に、中心セル28と相互に隣接するように配置された2以上の外周セル30、32とを有する構造等を好適に用いることができる。

[0049] このような構造であれば、中心セル28と外周セル30、32のいずれか一方に触媒6を配設し、他方に選択透過膜8を配設することによって、反応セルと回収セルとを相互に隣接するように配置することが可能となる。特に、図2(a)及び図2(b)に示す選択透過膜型反応器20のように、外周セル32に触媒6を配設し(反応セル40、42)、中心セル28に選択透過膜8を配設することによって(回収セル38)、反応セル40、42と回収セル38とを相互に隣接するように配置した構造が、外周セル32に配設された触媒6に効率的に熱供給を行うことができる点において好ましい。このような構造は、触媒6が配設された反応セル40、42に熱供給を行うことが不可欠な吸熱反応を行う場合に特に好適に用いることができる。

[0050] (2)触媒

本発明にいう「触媒」とは、化学反応を促進させるための成分であり、目的とする反応により当然にその種類は異なる。例えば、水蒸気、二酸化炭素を用いた、炭化水素の改質による水素の生成反応であれば、ニッケル系触媒の他、白金(Pt)系、ルテニウム系、ロジウム(Rh)系等の貴金属系触媒等を好適に用いることができる。炭化水素の部分酸化反応には白金等の貴金属系触媒が、一酸化炭素(CO)のシフト反応の場合には銅-亜鉛(Cu-Zn)系や鉄-クロム(Fe-Cr)系の触媒を好適に用いる

ことができる。

- [0051] 触媒の形状については特に限定されないが、図2(a)及び図2(b)に示す触媒6のようなペレット状の他、ビーズ状のものが、市販の触媒を利用可能であるという点において好適に用いられる。また、予め触媒担体に担持された状態の触媒を用いてもよい。例えば、比表面積が大きい耐熱性無機酸化物(例えば、アルミナ、チタニア、又はジルコニア等)からなる触媒担体に高分散状態で触媒を担持させたものを用いることも好ましい態様の一つである。このような態様は、触媒活性成分を高分散状態で配置することができる点において好ましい。
- [0052] 触媒6の配設の形態については特に限定されるものではなく、例えば、図2(a)及び図2(b)に示すように、従来の選択透過膜型反応器と同様に、触媒6としてペレット状(ないしはビーズ状)の触媒を用い、その触媒6を、担体22のセル26の内部にパッキングベッド(Packed Bed)状に充填することによって、触媒6を担体22に配設する形態が挙げられる。なお、本発明にいう「ビーズ状ないしはペレット状の触媒」には、ビーズ状ないしはペレット状の触媒担体に担持された状態の触媒も含まれる。
- [0053] なお、触媒をパッキングベッド状に充填する場合には、反応セルの断面積、及び長さを十分に考慮して、ビーズないしペレットのサイズを決定することが重要である。これは反応ガスの吹き抜けによる反応効率の低下を抑制するためである。具体的には、(反応セルの長さ)/(ペレットないしビーズサイズ)の比は10〜30以上、(反応セルの直径)/(ペレットないしビーズサイズ)の比は4〜20以上であることが好ましい。
- [0054] 但し、図5(a)及び図5(b)に示す選択透過膜型反応器70のように、触媒として薄膜状の触媒76を用い、その薄膜状の触媒76を、担体22のセル26を区画・形成する隔壁24の表面を被覆するように成膜することによって、触媒76を担体22に配設してもよい。このような形態は、触媒76が総じて選択透過膜8と至近に配置されており、生成ガスが選択透過膜8に到達するまでの移動距離が短いことに加え、他の触媒が生成ガスが移動する際の物理的な障害となることが少なく、選択透過膜8において有効な分離を行うことができる。従って、触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過をより高い効率で実現することが可能となる。
- [0055] 図5(a)及び図5(b)に示す形態においては、反応セルの隙間サイズ(ガス流れと垂

直方向の断面積見当で、例えば円筒の場合には径方向の隙間長さ)及び反応セルの長さを適切に設定することにより、反応ガスの吹き抜けによる反応効率の低下を抑制することができる。

[0056] 反応セルの隙間サイズとしては、反応セルの長さにもよるが、 $25\mu\text{m}$ ～ $15\text{mm}$ の範囲とすることが好ましい。 $25\mu\text{m}$ 未満の場合には、反応セル内部における圧力損失が大きすぎて反応ガスの流通に支障を来すおそれがある。一方、 $15\text{mm}$ を超える場合には、反応ガスの吹き抜けによる反応効率の低下を抑制することができない場合がある。反応セルのガス流れ方向の長さとしては、一般的な反応器と同等の長さである $1\text{cm}$ ～ $5\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。 $1\text{cm}$ 未満の場合には、ガスの吹き抜けによる未反応ガスが問題となるおそれがある。一方、 $5\text{m}$ を超える場合には、通常の製造技術では膜と基材の製造が難しいために問題となる場合がある。なお、触媒をパッキングベッド状に充填するときは、(反応セルの長さ)／(ペレットないしビーズサイズ)比、(反応セルの直径)／(ペレットないしビーズサイズ)比を既述の範囲とする限りにおいて、反応セルの内径について特に制限はないことを付言しておく。

[0057] また、図5(a)及び図5(b)に示す選択透過膜型反応器70は、触媒76が担体22と一体化しているため、反応器のハンドリングが容易であるという利点を有する。即ち、選択透過膜型反応器70を原料ガス導入機構や生成ガス導出機構等と接続して反応器の設置を行う際に、或いは、触媒76を担体22に配設する際に、担体22が破損する事態を回避することができる。

[0058] 一方、図2(a)及び図2(b)に示す選択透過膜型反応器20のように、ビーズ状ないしはペレット状の触媒6を、担体22のセル26の内部にパッキングベッド状に充填すると、選択透過膜8から比較的遠い位置に充填された触媒上で生成された生成ガスが選択透過膜8に到達するまでの移動距離が長く、他の触媒6が物理的な障害となるために、選択透過膜8において有効な分離を行うことが困難となる場合も想定される。また、ビーズ状ないしはペレット状の触媒6を担体22のセル26の内部に充填する際に、担体22が破損する場合がある。

[0059] 薄膜状の触媒を配設する方法としては、例えば、触媒粉末を含むスラリーを用い、ウォッシュコート法等の成膜法により、担体のセルを区画・形成する隔壁の表面を被

覆するように薄膜状の触媒を成膜する方法等が挙げられる。なお、この場合において、触媒は、隔壁を構成する多孔体の表面のみならず、多孔体の細孔内部にまで配設されていてもよい。このような配設方法は、担体に担持される触媒量を増加させることができる点において好ましい。但し、多孔体の細孔内部への触媒担持については、細孔の閉塞や狭小化による選択透過膜型反応器としての機能低下を生じない範囲で行うべきことはいうまでもない。

[0060] (3) 選択透過膜

本発明にいう「選択透過膜」とは、特定の成分に対する選択的透過能を有する薄膜状の部材であり、透過させるべき目的成分によりその種類は異なる。例えば、炭化水素の改質反応による生成ガスから水素を選択的に分離・回収する場合であれば、水素に対する選択的透過能を有するパラジウム(Pd)、ないしはパラジウム-銀合金をはじめとするパラジウム合金からなる水素透過膜を使用することができる。この他、選択透過膜としては、シリカやジルコニアからなる水素透過膜、ゼオライト膜、或いはナノ膜等を用いることができる。選択透過膜の製膜法については、所定の透過性能を発現させることができる限りにおいて特に制限はないが、例えば、メッキ法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法、スパッタリング法、ゾルコート法等の従来公知の各種製膜法を利用することができる。

[0061] 選択透過膜の配設の形態については特に限定されないが、図2(a)及び図2(b)に示すように、薄膜状の選択透過膜8を、担体22のセル26を区画・形成する隔壁24の表面を被覆するように成膜することによって、選択透過膜8を担体22に配設することが好ましい。この際には、担体22のセル26を区画・形成する隔壁24の表面を隙間なく被覆することによって、生成ガスが反応セル40、42から回収セル38側に漏洩する事態を防止する必要がある。

[0062] (4) 使用方法

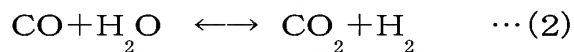
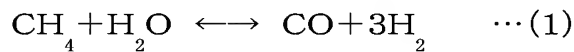
本発明の選択透過膜型反応器の使用方法について、図2(a)及び図2(b)に示す選択透過膜型反応器20を用いて、メタンの改質による水素の生成、及び分離・回収を行う場合の例により説明する。この場合、選択透過膜型反応器20としては、触媒6としてメタンの改質反応を促進するニッケル系の改質触媒が、選択透過膜8として水



素に対する選択的透過能を有するパラジウム－銀合金からなる水素透過膜が配設されたものを用いればよい。

[0063] まず、300～1000℃程度的高温条件下で、反応セル40のガス導入口40a、及び反応セル42の図示されないガス導入口からメタン、及び水蒸気等の原料ガス $G_1$ を導入する。この選択透過膜型反応器10は、回収セル38の一方の端部がアルミナ緻密体からなる塞栓34によって閉塞されており、原料ガス $G_1$ が回収セル38に混入することなく、反応セル40、42にのみ導入される。

[0064] 反応セル40、42に導入された原料ガス $G_1$ は触媒6に接触し、下記式(1)に示す改質反応、及び下記式(2)に示すシフト反応が促進される。これにより、原料ガス $G_1$ 中のメタンが水素、一酸化炭素、又は二酸化炭素等の反応生成物に分解され、これらの反応生成物を含む混合ガス(生成ガス)が得られる。



[0065] この生成ガスのうち水素は、多孔体からなる隔壁24、及び選択透過膜8を透過し、回収セル38内部に浸入するため、回収セル38のガス回収口38bから透過ガス $G_2$ として分離・回収される。一方、その他の成分(反応生成物である一酸化炭素や二酸化炭素の他、未反応の原料ガス等)については選択透過膜8を透過することができないため、反応セル40の内部をそのまま通過して、反応セル40のガス回収口40b、及び反応セル42の図示されないガス導入口から非透過ガス $G_3$ として回収される。このような機構により、透過ガス $G_2$ と非透過ガス $G_3$ とを分離して別個に回収することができる。従って、改質反応の反応生成物のうち目的成分(ここでは水素)のみを選択的に分離・回収することが可能となる。

[0066] なお、本発明の選択透過膜型反応器は、回収セル側の目的成分の分圧を下げた状態で使用することが好ましい。具体的には、回収セル側に水蒸気等のスweepガスを流したり、真空ポンプにより回収セル側を反応セル側に比して低圧とする方法等が挙げられる。このような使用法は、反応セル側と回収セル側との分圧差を大きくすることができ、目的成分が選択透過膜を透過する際の透過性を向上させることができるため好ましい。

[0067] 本発明の選択透過膜型反応器の用途としては、選択透過膜として水素透過膜を用いた、炭化水素の改質による水素の生成、及び分離・回収が代表的ではあるが、これに限定されるものではない。例えば、シリカ-アルミナ系の異性化触媒とp-キシレンに対する選択的透過性を有するゼオライト膜とを組み合わせた、p-キシレンの異性化、及び分離・回収、貴金属系の脱水素触媒と水素透過膜とを組み合わせた、シクロヘキサンやデカリンの脱水素反応、貴金属系の水素添加触媒と水素透過膜とを組み合わせた、トルエン、ベンゼン、1-ブテン等の水素添加反応等、様々な反応に利用することが可能である。

### 実施例

[0068] 以下、本発明の選択透過膜型反応器につき実施例を用いて具体的に説明する。但し、本発明の選択透過膜型反応器はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0069] (実施例1)

図2(a)及び図2(b)に示すような、触媒6と、選択透過膜8と、担体22とを備えた選択透過膜型反応器20を作製した。

[0070] 担体22としては、多孔体からなる隔壁24によって区画・形成された、2以上のガス流路(セル26)を有する筒状体を用いた。具体的には、全体形状が、端面が6cm×6cmの正方形、高さが30cmの筒状体(直方体)であり、その中心軸を含むように配置された一つの中心セル28(セル形状:4cm×4cmの正形状)と、中心セル28の外周側に、中心セル28と相互に隣接するように配置された八つの外周セル30(セル形状:4cm×0.4cmの長形状)、32(セル形状:0.4cm×0.4cmの正形状)とを有する構造のものを用いた。

[0071] 担体22は、平均細孔径5 $\mu$ m、気孔率38%のアルミナ多孔体から構成された基材と、基材の中心セルの内周面を構成する隔壁の表面にのみ形成された、中間層(平均細孔径0.5 $\mu$ m、気孔率41%のアルミナ多孔体)、及び表面層(平均細孔径0.1 $\mu$ m、気孔率33%のアルミナ多孔体)からなる複層膜とからなるものである。この担体22の隔壁厚さは基材、中間層、及び表面層の合計で3mmであった。

[0072] 担体22は、アルミナ坯土を押出成形して成形体を得、この成形体を乾燥し焼成し

て基材を得た後、この基材にアルミナスラリーを成膜して成膜体を得、この成膜体を乾燥し焼成する操作を二回繰り返して、中間層、及び表面層からなる複層膜を形成した。

[0073] 担体22の九つのセル26のうち、外周セル30, 32には触媒6を、中心セル28には選択透過膜8を各々個別的に配設した。即ち、外周セル30, 32を触媒6が配設された反応セル40, 42とし、中心セル28を選択透過膜8が配設された回収セル38とした。そして、回収セル38については、反応セル40のガス導入口40aと同じ側の端部をアルミナ緻密体からなる塞栓34によって閉塞する構造とした。

[0074] 触媒6としては、外径0.5mm程度のペレット状に成形したニッケル系触媒を用いた。この触媒6を、担体22の外周セル30, 32の内部にパackedベッド状に充填することによって、触媒6を担体22に配設した。

[0075] 選択透過膜8としては、パラジウム-銀合金からなる、平均膜厚3 $\mu$ mの薄膜状の水素透過膜を用いた。この選択透過膜8を、担体22の中心セル28を区画・形成する隔壁24の表面(具体的には、既述の複層膜の表面層の表面)を被覆するように成膜することによって、選択透過膜8を担体22に配設した。水素透過性能を考慮して、パラジウム-銀合金の組成はパラジウム80質量%、銀20質量%とし、成膜法としては、金属メッキを採用した。

[0076] (実施例2)

図3(a)及び図3(b)に示すような、触媒6と、選択透過膜8と、担体52とを備えた選択透過膜型反応器50を作製した。

[0077] 担体52としては、多孔体からなる隔壁24によって区画・形成された、2以上のガス流路(セル26)を有する筒状体を用いた。具体的には、全体形状が、端面が直径7cmの円形、高さが30cmの筒状体(円筒体)であり、その中心軸を含むように配置された一つの中心セル28(セル形状:直径3cmの円形状)と、中心セル28の外周側に、中心セル28と相互に隣接するように配置された四つの外周セル30(セル形状:幅1cm、90°ごとに4分割された扇形状)とを有する構造のものをを用いた。

[0078] 担体52は、平均細孔径2 $\mu$ m、気孔率45%のアルミナ多孔体から構成された基材と、基材の中心セルの内周面を構成する隔壁の表面にのみ形成された、中間層(平

均細孔径 $0.7\mu\text{m}$ 、気孔率37%のアルミナ多孔体)、及び表面層(平均細孔径 $0.06\mu\text{m}$ 、気孔率41%のアルミナ多孔体)からなる複層膜とからなるものである。この担体52の隔壁厚さは5mmであった。この担体52は、実施例1で用いた担体と同様の方法にて作製した。

[0079] 担体52の五つのセル26のうち、外周セル30には触媒6を、中心セル28には選択透過膜8を各々個別的に配設した。即ち、外周セル30を触媒6が配設された反応セル40とし、中心セル28を選択透過膜8が配設された回収セル38とした。そして、回収セル38については、反応セル40のガス導入口40aと同じ側の端部をアルミナ緻密体からなる塞栓34によって閉塞する構造とした。

[0080] 触媒6としては、外径1.3mm程度のペレット状に成形したニッケル系の改質触媒を用いた。この触媒6を、担体52の外周セル30の内部にパackedベッド状に充填することによって、触媒6を担体52に配設した。

[0081] 選択透過膜8としては、パラジウム-銀合金からなる、平均膜厚 $2.2\mu\text{m}$ の薄膜状の水素透過膜を用いた。この選択透過膜8を、担体52の中心セル28を区画・形成する隔壁24の表面(具体的には、既述の複層膜の表面層の表面)を被覆するように成膜することによって、選択透過膜8を担体52に配設した。水素透過性能を考慮して、パラジウム-銀合金の組成はパラジウム70質量%、銀30質量%とし、成膜法としては、金属メッキを採用した。

[0082] (実施例3)

図5(a)及び図5(b)に示すような、薄膜状の触媒76と、選択透過膜8と、担体22とを備えた選択透過膜型反応器70を作製した。

[0083] 担体22としては、実施例1で用いた担体と同様の構造のものを、実施例1で用いた担体と同様の方法により作製したのを用いた。

[0084] 担体22の九つのセル26のうち、外周セル30, 32には触媒76を、中心セル28には選択透過膜8を各々個別的に配設した。即ち、外周セル30, 32を触媒76が配設された反応セル40, 42とし、中心セル28を選択透過膜8が配設された回収セル38とした。但し、実施例1の選択透過膜型反応器20とは異なり、回収セル38の端部をアルミナ緻密体からなる塞栓34によって閉塞する構造とはせず、回収セル38にスリーブ

ガスG<sub>4</sub>を導入し得る構造とした。

[0085] 触媒76としては、ルテニウム系の改質触媒を用いた。この触媒の粉末を含むスラリーを用い、ウォッシュコート法により、担体22の外周セル30、32を区画・形成する隔壁24の表面を被覆するように薄膜状の触媒を成膜することによって、触媒76を担体22に配設した。選択透過膜8としては、実施例1で用いた選択透過膜と同様の構造のものをを用い、実施例1で用いた選択透過膜と同様の方法により担体22に配設した。

[0086] (比較例1)

図1に示すような、触媒6と、選択透過膜8と、反応管2と、分離管4とを備えた選択透過膜型反応器10を作製した。

[0087] 反応管2としては、300〜1000℃の高温に耐え得る耐熱性を有する、厚さ5mmのステンレス鋼(SUS)からなる、内径4cm、外径5cm、高さ40cmの円筒状のものをを用いた。分離管4としては、最表面層の平均細孔径0.07  $\mu$ m、気孔率41%のアルミナ多孔体(中間層:平均細孔径0.7  $\mu$ m、気孔率39%、基材:平均細孔径2.5  $\mu$ m、気孔率45%)からなる、内径0.8cm、外径1cm、高さ20cmの有底筒状のものをを用いた。この分離管4を反応管2の内部に配置することによって、全体として二重管構造を呈するように構成した。

[0088] そして、反応管2と分離管4との間隙部には触媒6を、分離管4の外表面には選択透過膜8を配設した。

[0089] 触媒6としては、外径2mm程度のペレット状に成形したニッケル系触媒を用いた。この触媒6を、反応管2と分離管4との間隙部にパackedベッド状に充填することによって、触媒6を配設した。

[0090] 選択透過膜8としては、パラジウム-銀合金からなる、平均膜厚3  $\mu$ mの薄膜状の水素透過膜を用いた。この選択透過膜8を、分離管4の外表面を被覆するように成膜することによって、選択透過膜8を分離管4に配設した。水素透過性能を考慮して、パラジウム-銀合金の組成はパラジウム80質量%、銀20質量%とし、成膜法としては、金属メッキを採用した。

[0091] (評価)

実施例1〜3、及び比較例1の選択透過膜型反応器については、ステンレス鋼によって構成されたハウジングに装填した状態で評価を行った。このハウジングは、その内部に気密的に隔離された透過ガス流路と非透過ガス流路が形成されており、選択透過膜型反応器において得られる透過ガスと非透過ガスとを分離して別個に回収し得るように構成されている。

[0092] 評価は、図6に示すような、原料ガスであるメタン、ブタン等の炭化水素、或いはメタノール等の含酸素炭化水素、水、二酸化炭素、酸素を供給する原料ガス供給源82a〜82d、ニッケル系触媒還元用の水素を供給する水素供給源82e、水を気化して水蒸気とするための気化器84、選択透過膜型反応器86、選択透過膜型反応器86を加熱するためのヒーター88、水等の液体成分を捕集するための液体トラップ90、ガスを測定するための流量計92a, 92b、ガス成分を定量するためのガスクロマトグラフ94a, 94bを備えた評価装置80を用い、以下の方法により評価した。

[0093] まず、水素供給源82eから水素を供給して、400℃程度の高温度で、酸化されたニッケル系触媒の還元処理を行った。この後、原料ガス供給源82a〜82dから供給された、炭化水素、或いは含酸素炭化水素、水蒸気、二酸化炭素、酸素等の原料ガスを所定の比率で混合し、選択透過膜型反応器86に導入し、触媒にて改質反応、シフト反応を進行させた。この際、実施例3の選択透過膜型反応器については、回収セル38のガス導入口38aから、スweepガス供給ライン100を経由させて、回収セル38にスweepガス $G_4$ を導入させながら反応を行った。

[0094] この反応で生成した水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気等や未反応成分のうち、目的成分である水素のみを透過ガスとして選択透過膜(水素透過膜)を透過させ、透過ガス回収ライン96から流量計92aを経由させて、ガスクロマトグラフ94aに供給し、ガス成分の定量分析を行った。一方、その他の成分からなる非透過ガスは、非透過ガス回収ライン98に送り、液体トラップ90にて水等の液体成分を除去した後、流量計92bを経由させて、ガスクロマトグラフ94bに供給し、ガス成分の定量分析を行った。

[0095] この評価装置80により、各種反応条件にて、炭化水素の水蒸気改質反応を行い、水素の生成、及び分離・回収を実施した。反応条件は、反応温度を550℃、スチー

ム／カーボン比(水のモル数と炭素のモル数(例えばメタンの場合には1、ブタンの場合には4と考える)の比)を3、反応セル内圧力を506kPa(5気圧)、回収セル側水素分圧を10kPa(0.1気圧)とした。「水素回収率」は下記式(1)により、「水素製造効率」は下記式(2)により算出した。その結果を表1に示す。

$$Rc = 100 \times Qp / (Qp + Qr \times C_H) \quad \cdots (1)$$

(但し、Rc:水素回収率(%)、Qp:回収セル側出口ガス流量(単位:例えばL/分)、Qr:反応セル側出口ガス流量(単位:例えばL/分)、 $C_H$ :反応セル出口ガス中の水素ガスのモル分率(単位:無次元))

$$Rp = (Cm \times Rc) \div 100 \quad \cdots (2)$$

(但し、Rp:水素製造効率(%)、Cm:メタン転化率(%)、Rc:水素回収率(%))

[0096] [表1]

	水素回収率 (%)	メタン転化率 (%)	水素製造効率 (%)
実施例1	61	71	43
実施例2	62	73	45
実施例3	59	70	41
比較例1	58	68	39

[0097] 表1に示すように、実施例1〜3の選択透過膜型反応器を用いた場合には、比較例1の選択透過膜型反応器を用いた場合より、総じて水素製造効率が2〜6ポイント上昇した。この結果から、実施例1〜3の選択透過膜型反応器は、比較例1の選択透過膜型反応器と比較して、目的成分である水素の生成、及び分離・回収を高い効率で実現することができたものと考えられた。

[0098] 更に、実施例1〜3の選択透過膜型反応器と、比較例1の選択透過膜型反応器を100時間連続運転した後の選択透過膜の表面を走査型電子顕微鏡により観察した。その結果、実施例1〜3の選択透過膜型反応器においては、選択透過膜の表面にニッケル系触媒やルテニウム系触媒の粉末は全く付着していなかった。一方、比較例1の選択透過膜型反応器においては、摩耗等により発生したニッケル系触媒の粉末が選択透過膜の表面に無数に付着しており、この触媒粉末と選択透過膜との反

応によって、選択透過膜が劣化していることが認められた。

- [0099] この結果から、実施例1〜3の選択透過膜型反応器は、選択透過膜の表面への触媒粉末の付着がなく、選択透過膜の劣化が抑制されたことによって、目的成分である水素の生成、及び分離・回収を高い効率で実現することができたものと推定された。

#### 産業上の利用可能性

- [0100] 本発明の選択透過膜型反応器は、触媒による反応促進と、選択透過膜による特定成分の選択的透過を同時に行うような場合に好適に用いることができる。具体的には、エクストラクター型反応器のような、触媒を用いた化学反応と、選択透過膜を用いた反応生成物の分離・回収とを同時に行う反応器にあつては、炭化水素の改質による水素の生成、及び分離・回収等、ディストリビューター型反応器のような、触媒を用いた化学反応と、選択透過膜を用いた特定成分の濃度調整による副反応の抑制とを同時に行う反応器にあつては、炭化水素の酸化反応等、コンタクター型反応器のような、選択透過膜自体を触媒として用い、化学反応を行う反応器にあつては、反応に有効な活性種の反応場への供給、反応物の反応場への拡散の制御等、様々な用途で用いることが可能である。



### 請求の範囲

- [1] 化学反応を促進させるための触媒と、特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜とを備えた選択透過膜型反応器であって、
- 前記触媒及び前記選択透過膜を配設するための担体を更に備え、その担体は、多孔体からなる隔壁によって区画・形成された、2以上のガス流路(セル)を有する筒状体であり、前記担体の前記2以上のセルのうち、一部のセルには前記触媒が、残部のセルには前記選択透過膜が各々個別的に配設され、前記触媒が配設されたセル(反応セル)と、前記選択透過膜が配設されたセル(回収セル)とが相互に隣接するように配置された選択透過膜型反応器。
- [2] 前記担体は、厚さ10  $\mu$ m〜3cmの前記隔壁によって区画・形成された、前記2以上のセルを有するものである請求項1に記載の選択透過膜型反応器。
- [3] 前記触媒がビーズ状ないしはペレット状の触媒であるとともに、そのビーズ状ないしはペレット状の触媒が、前記担体の前記セルの内部にパッキングベッド(Packed Bed)状に充填されることによって、前記触媒が前記担体に配設されたものである請求項1又は2に記載の選択透過膜型反応器。
- [4] 前記触媒が薄膜状の触媒であるとともに、その薄膜状の触媒が、前記担体の前記セルを区画・形成する前記隔壁の表面を被覆するように成膜されることによって、前記触媒が前記担体に配設されたものである請求項1又は2に記載の選択透過膜型反応器。
- [5] 前記担体は、その中心軸を含むように配置された一つの中心セルと、前記中心セルの外周側に、前記中心セルと相互に隣接するように配置された2以上の外周セルとを有し、前記中心セルと前記外周セルのいずれか一方に前記触媒が配設され、他方に前記選択透過膜が配設されたものである請求項1〜4のいずれか一項に記載の選択透過膜型反応器。
- [6] 前記担体は、その端面が正方形、長方形、又は正六角形の筒状体である請求項1〜5のいずれか一項に記載の選択透過膜型反応器。
- [7] 請求項6に記載の選択透過膜型反応器を複数基有し、その複数基の前記選択透過膜型反応器が集積され、一体化された反応器複合体を構成している選択透過膜

型反応器。

## 補正書の請求の範囲

JP 2005/000456

補正書の請求の範囲〔2005年6月20日（20.06.05）国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1及び6は補正された；出願当初の請求の範囲5は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。（1頁）〕

- [1] （補正後） 化学反応を促進させるための触媒と、特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜とを備えた選択透過膜型反応器であって、
- 前記触媒及び前記選択透過膜を配設するための担体を更に備え、その担体は、多孔体からなる隔壁によって区画・形成された、2以上のガス流路（セル）を有する筒状体であり、前記担体の前記2以上のセルのうち、一部のセルには前記触媒が、残部のセルには前記選択透過膜が各々個別的に配設され、前記触媒が配設されたセル（反応セル）と、前記選択透過膜が配設されたセル（回収セル）とが相互に隣接するように配置されており、
- 前記担体は、その中心軸を含むように配置された一つの中心セルと、前記中心セルの外周側に、前記中心セルと相互に隣接するように配置された2以上の外周セルとを有し、前記中心セルと前記外周セルのいずれか一方に前記触媒が配設され、他方に前記選択透過膜が配設されたものである選択透過膜型反応器。
- [2] 前記担体は、厚さ10  $\mu\text{m}$ ～3 cmの前記隔壁によって区画・形成された、前記2以上のセルを有するものである請求項1に記載の選択透過膜型反応器。
- [3] 前記触媒がビーズ状ないしはペレット状の触媒であるとともに、そのビーズ状ないしはペレット状の触媒が、前記担体の前記セルの内部にパackedベッド（Packed Bed）状に充填されることによって、前記触媒が前記担体に配設されたものである請求項1又は2に記載の選択透過膜型反応器。
- [4] 前記触媒が薄膜状の触媒であるとともに、その薄膜状の触媒が、前記担体の前記セルを区画・形成する前記隔壁の表面を被覆するように成膜されることによって、前記触媒が前記担体に配設されたものである請求項1又は2に記載の選択透過膜型反応器。
- [5] （削除）
- [6] （補正後） 前記担体は、その端面が正方形、長方形、又は正六角形の筒状体である請求項1～4のいずれか一項に記載の選択透過膜型反応器。
- [7] 請求項6に記載の選択透過膜型反応器を複数基有し、その複数基の前記選択透過膜型反応器が集積され、一体化された反応器複合体を構成している選択透過膜

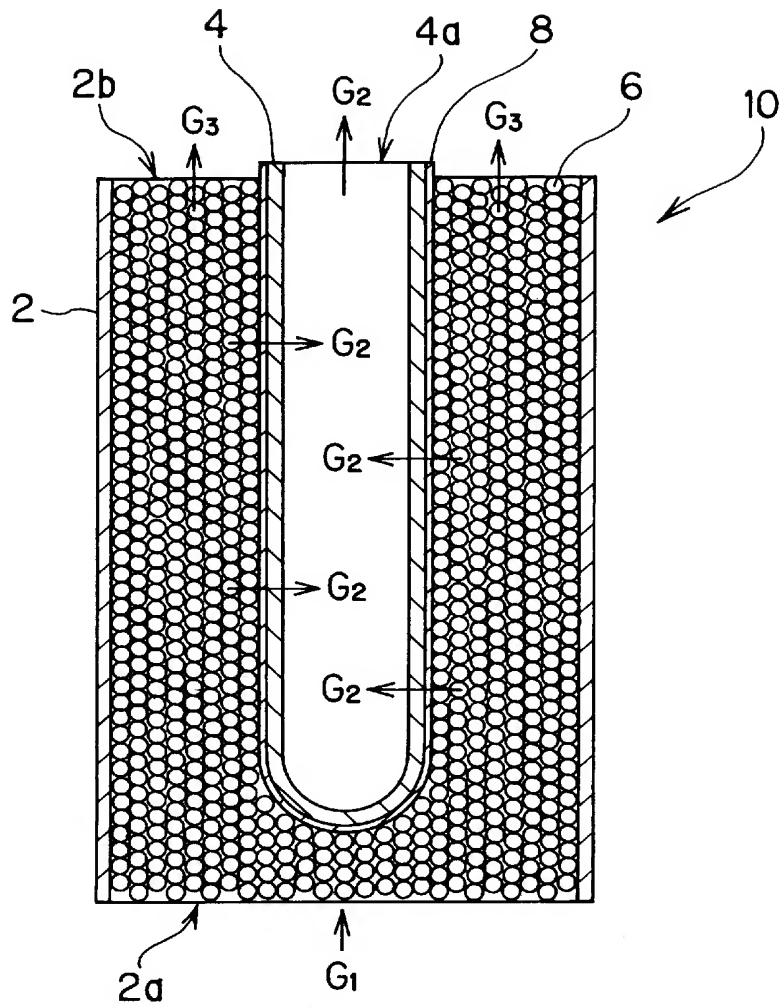
## 条約19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項において、請求の範囲第5項に記載する構成要件を加える補正をした。

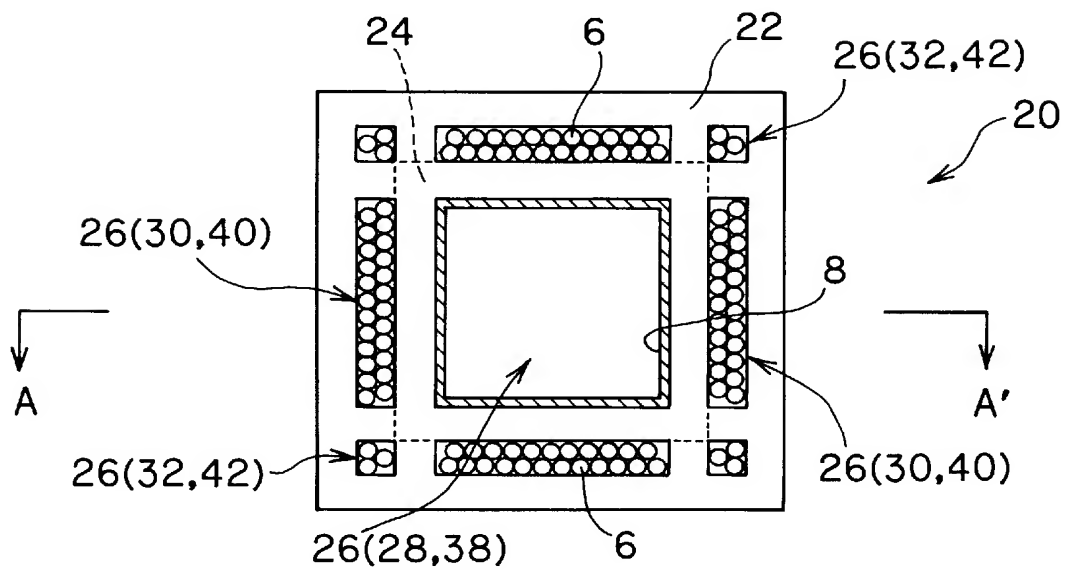
なお、国際調査報告の結果からも明らかなように、何れの引用文献にも、前記担体は、その中心軸を含むように配置された一つの中心セルと、前記中心セルの外周側に、前記中心セルと相互に隣接するように配置された2以上の外周セルとを有し、前記中心セルと前記外周セルのいずれか一方に前記触媒が配設され、他方に前記選択透過膜が配設されたものである選択透過膜型反応器は、教示も開示もされていないことは明白である。

また、請求の範囲第5項の請求の範囲第1項への取り込みにより、同第5項を削除したことに伴い、請求の範囲第6項の従属関係から同第5項を削除する補正をした。

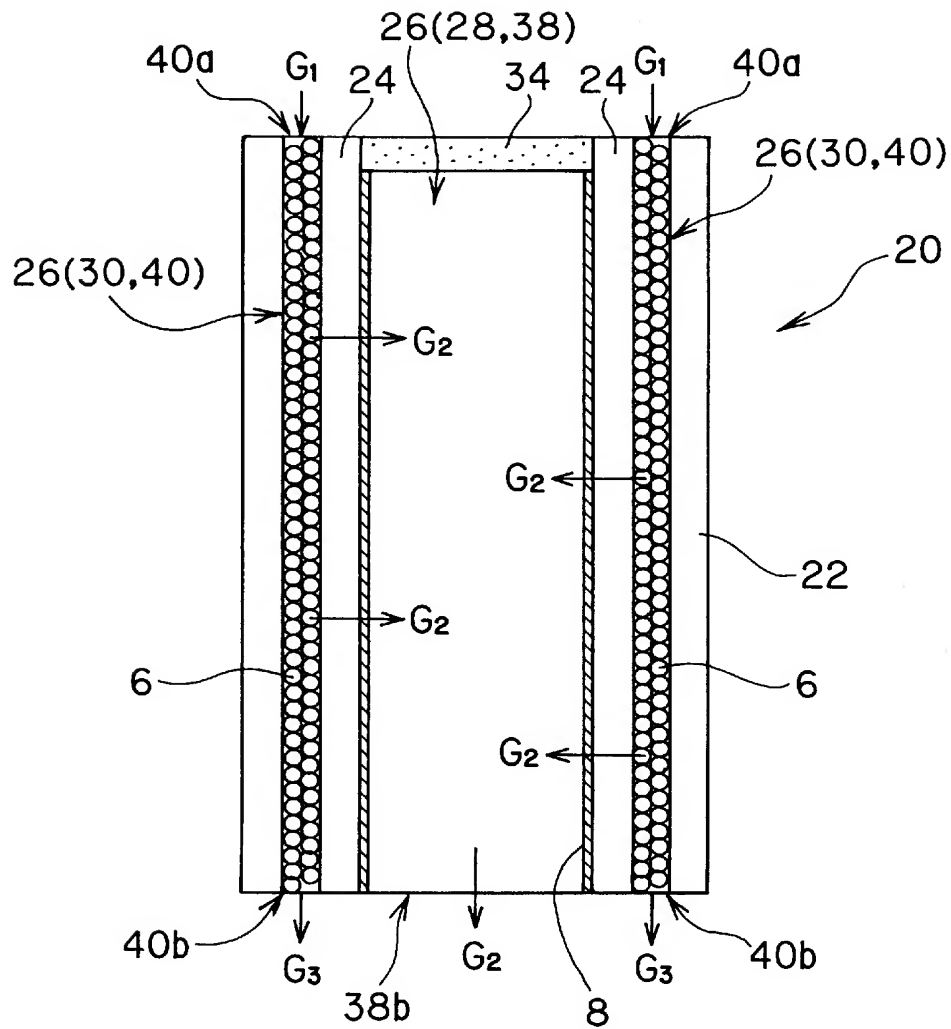
[図1]



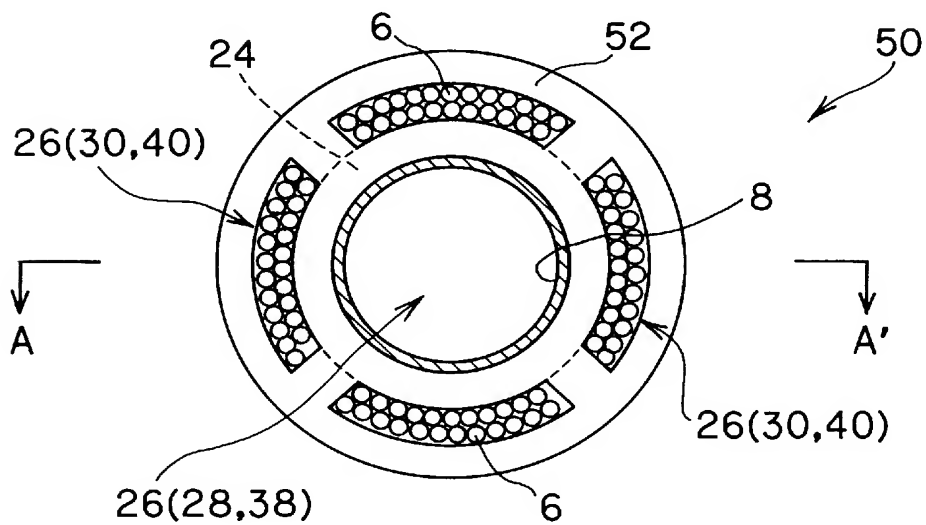
[図2(a)]



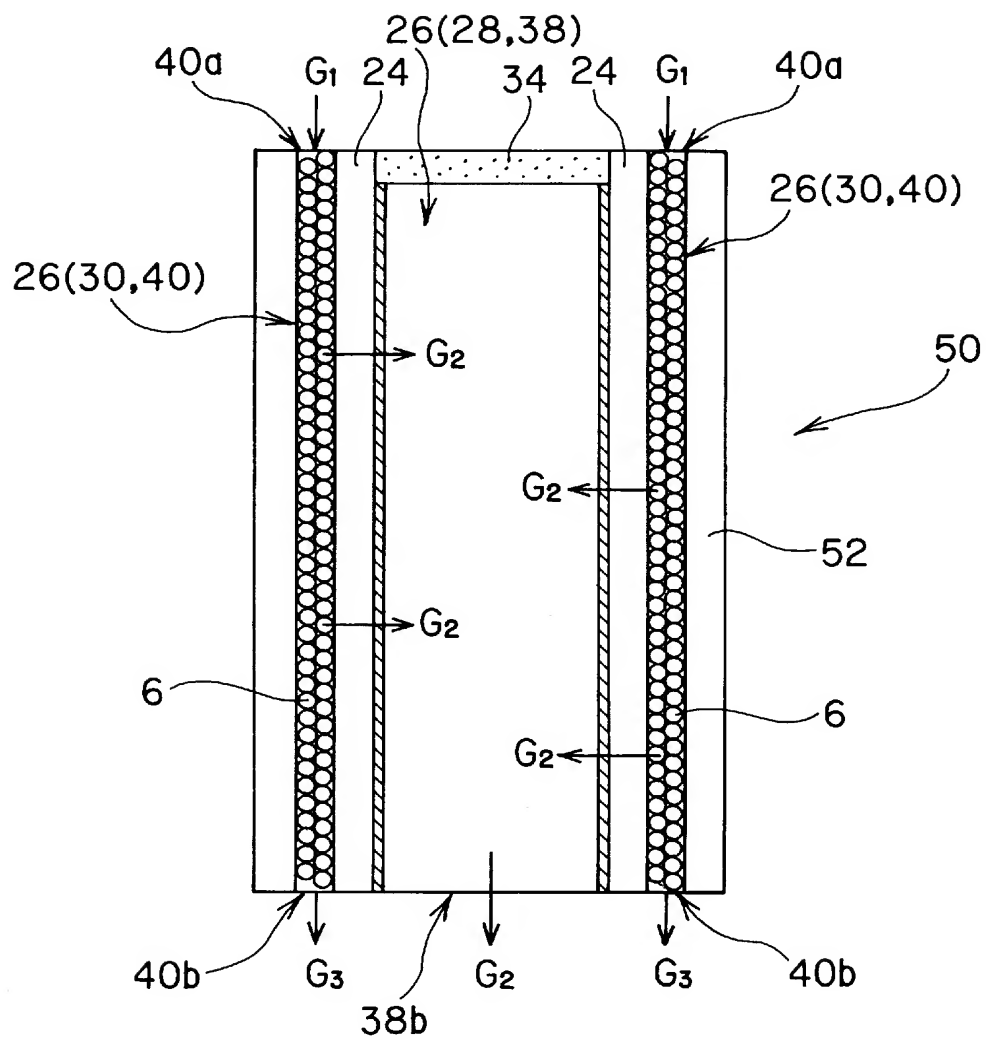
[図2(b)]



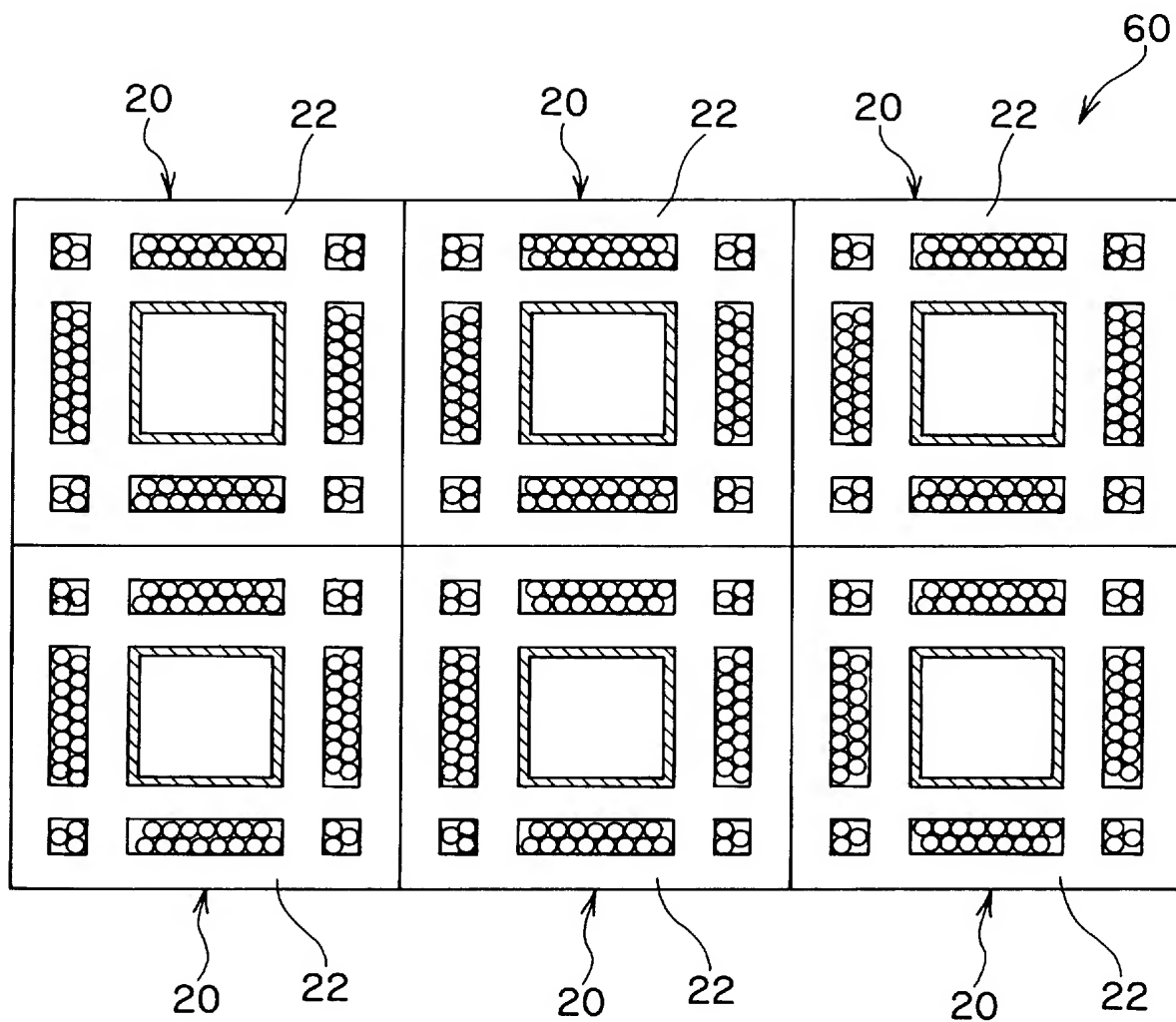
[図3(a)]



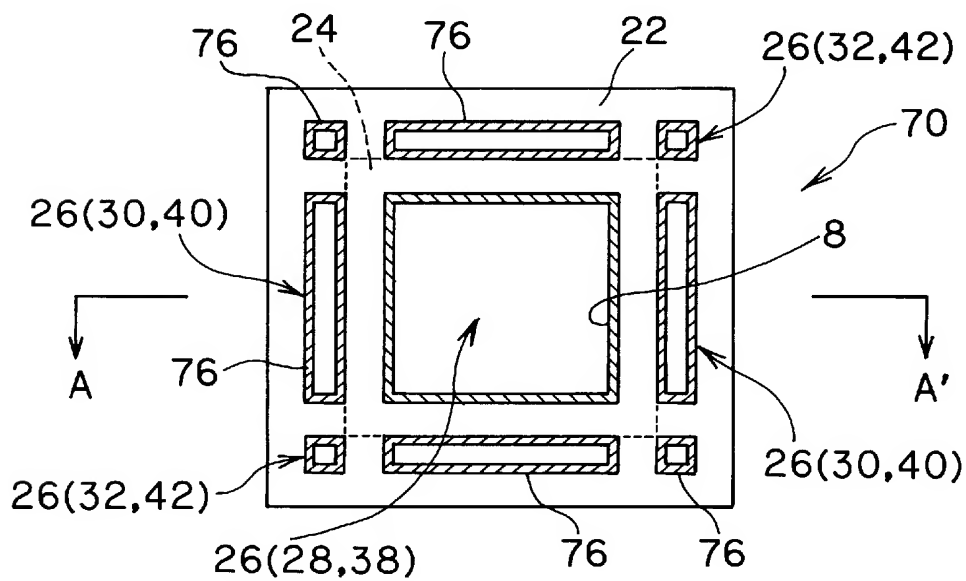
[図3(b)]



[図4]



[図5(a)]





[図5(b)]

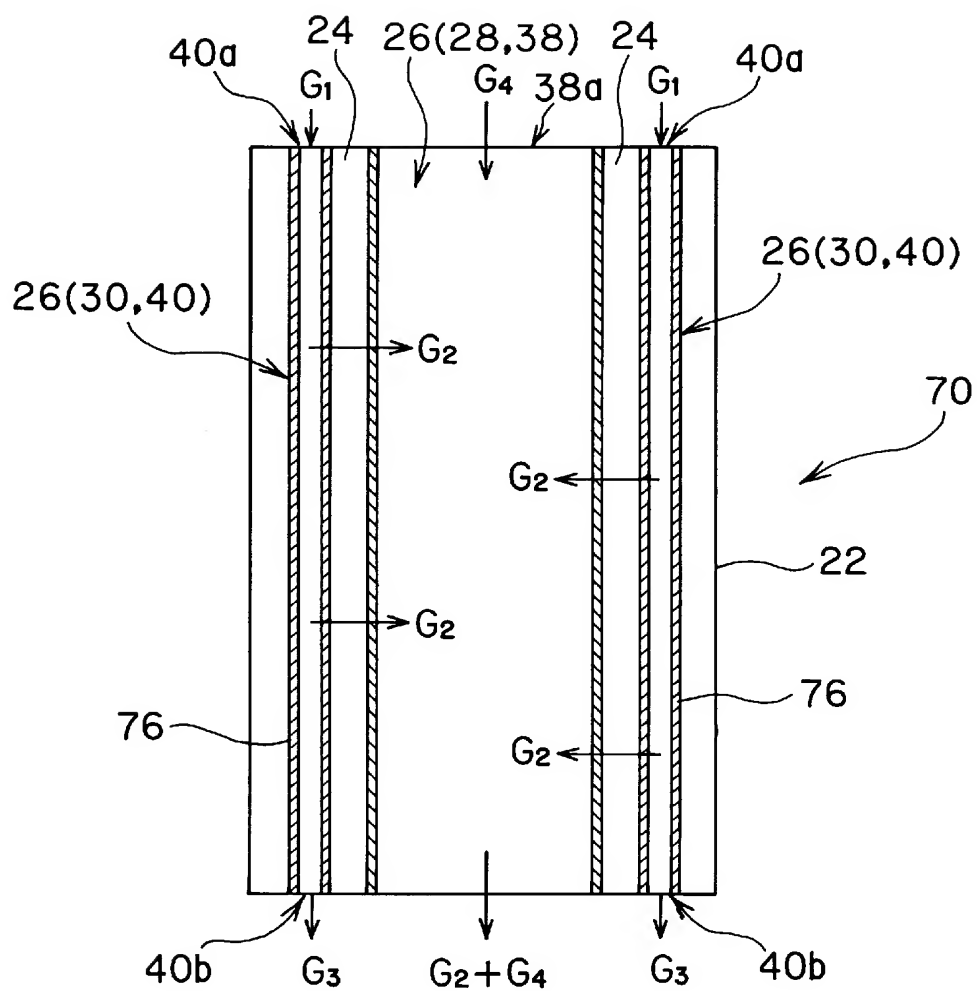
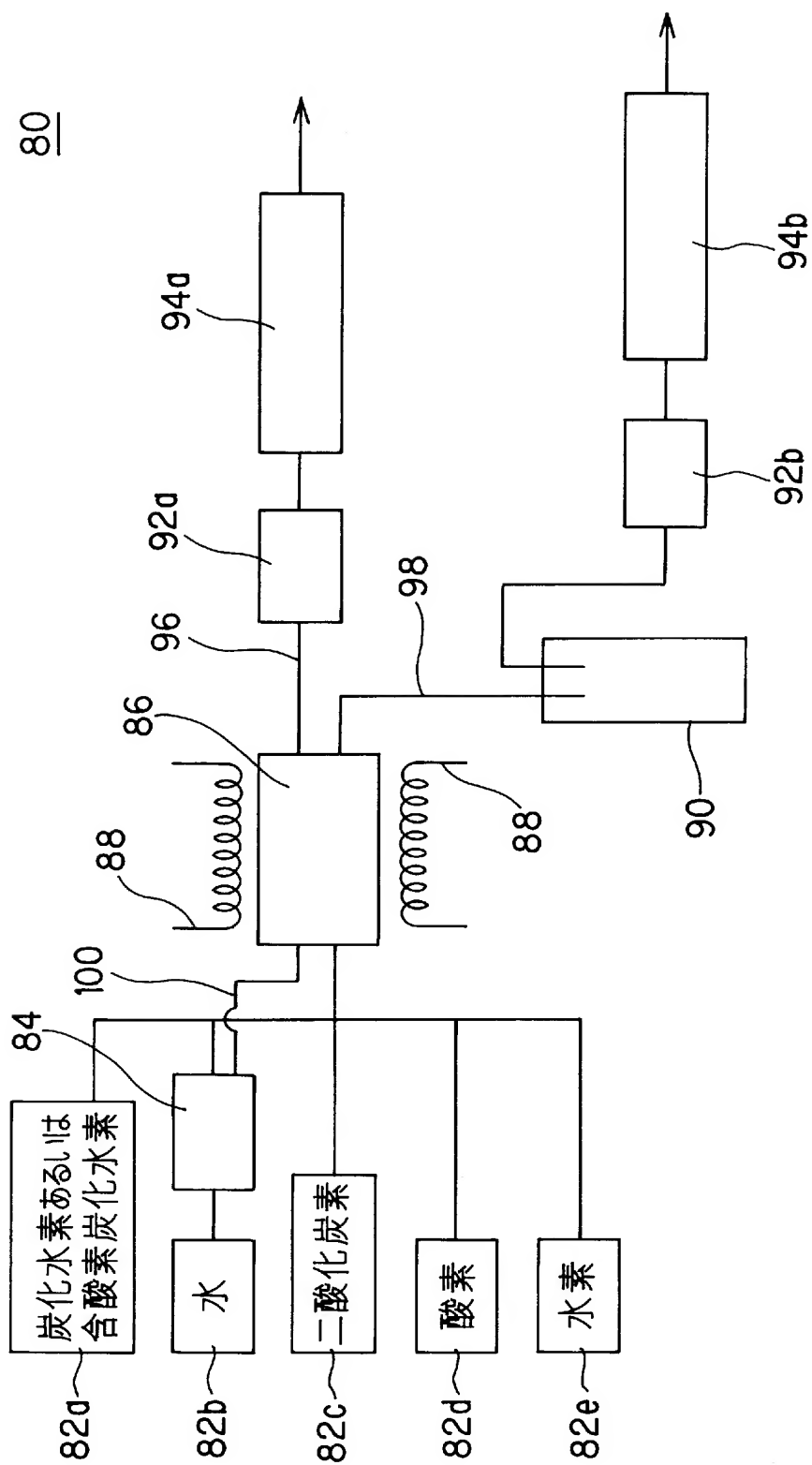


図6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000456

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B01D53/22, 63/06, 69/12, C01B3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B01D53/22, 63/06, 69/12, B01J19/00, C01B3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L (QUESTEL)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-213611 A (NGK Insulators, Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Par. Nos. [0008] to [0012]; Fig. 9 (Family: none)	1-4, 6
Y	Same as the above	7
Y	JP 2003-346859 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 05 December, 2003 (05.12.03), Par. No. [0045]; Fig. 13 (Family: none)	7
A	JP 2001-348205 A (Mitsubishi Kakoki Kaisha, Ltd.), 18 December, 2001 (18.12.01), Par. Nos. [0012] to [0017]; Fig. 2 (Family: none)	5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 April, 2005 (07.04.05)

Date of mailing of the international search report

26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000456

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

[illegible]

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01D53/22, 63/06, 69/12, C01B3/38

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01D53/22, 63/06, 69/12, B01J19/00, C01B3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L(QUESTEL)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-213611 A (日本碍子株式会社) 2001.08.07, [0008]-[0012], 図9 (ファミリーなし)	1-4, 6
Y	同上	7
Y	J P 2003-346859 A (日産自動車株式会社) 2003.12.05, [0045], 図13 (ファミリーなし)	7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.04.2005

国際調査報告の発送日

26.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齊藤 光子

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

3030

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2001-348205 A (三菱化工機株式会社) 2001. 12. 18, [0012]-[0017], 図2 (ファミリーなし)	5
A	J P 06-321503 A (東京瓦斯株式会社) 1994. 11. 22, 図2、図5 (ファミリーなし)	5
A	J P 2000-327302 A (チョンクオシーユーグーフウン ユーシェンコンシー) 2000. 11. 28 特許請求の範囲, 図3, 図4 (ファミリーなし)	5
P, X	J P 2005-058823 A (日本碍子株式会社) 2005. 03. 10, 特許請求の範囲, 図1-図4 (ファミリーなし)	1, 3, 6